

異方的近藤格子Ce-Si系の研究

著者	佐藤 誠也
号	1034
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/24896

氏名・（本籍）	さ　　とう　　のぶ　　や 佐　　藤　　誠　　也
学　位　の　種　類	理　　学　　博　　士
学　位　記　番　号	理博第　　1 0 3 4　　号
学位授与年月日	昭 和 62 年 4 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研　究　科　専　攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学第二専攻
学　位　論　文　題　目	異方的近藤格子 Ce-Si 系の研究
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　　授　　糟　　谷　　忠　　雄 教　　授　　立　　木　　昌 助　教授　佐　藤　武　郎

論　文　目　次

第一章 序　論

§ 1 Ce-Si 系研究の背景

第二章 実験方法

§ 2 試　料

§ 3 比熱測定

§ 4 帯磁率

§ 5 中性子回折

§ 6 電気抵抗

§ 7 核磁気共鳴と γ - γ 相関

§ 8 磁化，磁気熱量効果

§ 9 熱膨張，磁歪

第三章 実験結果と考察

§10 比　熱

- §11 電気抵抗
- §12 帯磁率
- §13 磁 化
- §14 中性子回折
- §15 磁気熱量効果
- §16 熱膨張, 磁歪
- §17 核磁気共鳴と γ - γ 相関
- 第四章 全体的考察とまとめ
- §18 基底状態に関する考察
- §19 CeSi_x の統一的描像と今後の課題

論文内容要旨

1. 目的

多結晶試料を用いた研究の結果によれば、 CeSi_x ($1.6 \leq x \leq 2.0$) は強磁性近藤格子系として、結晶構造 ($\alpha\text{-ThSi}_2$ 型) を変えずかつ Ce 副格子には手をつけずに Si 濃度を変化させるだけで非磁性-磁性転移を生じ、磁性状態は強磁性であると考えられる。但し、 $\text{CeSi}_{1.7}$ 付近の試料は単純な強磁性ではないと思われる。しかし、多結晶試料では電気抵抗のデータ及び中性子回折による磁気秩序状態についての知見が得られなかった。本研究の目的の一つは以上の様な多結晶試料における問題点を解決出来る可能性のある単結晶試料を作成し、電気抵抗を測定して近藤効果が現われているかどうか調べること、及び Si 濃度 1.7 付近の試料の磁気秩序状態についての知見を中性子回折により得ることである。更に結晶格子が正方晶系なので、磁氣的異方性を調べることにより 4f 電子の基底状態についての知見を得ることである。

2. 試料, 実験手段

前記の目的の下に磁性領域 (Si 濃度 1.7 付近) 及び非磁性領域の単結晶試料を、アークメルトにより作成した多結晶試料を用いて He 雰囲気中におけるフローティングゾーン法により作成した。測定に用いた試料のアークメルト時に仕込んだ Si 濃度は 2.0 及び 1.7 である。このようにして作成した単結晶試料について比熱 (零磁場及び有限磁場中)、電気抵抗、帯磁率、熱膨張、磁歪、磁化、中性子回折及び磁気熱量効果の測定を行った。

3. 実験結果と考察

比熱測定の結果、Ce1 に対し Si2 の割合で仕込んだ多結晶試料より作成した単結晶試料は、1.5 K まで比熱に異常は見られず非磁性領域の試料と思われる。しかし、その電子比熱係数 γ は $180 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ と多結晶試料の $\text{CeSi}_{2.0}$ に比べて大きく、フローティングゾーン時に Si が抜けていると思われる。得られた γ の値を多結晶試料のデータと比較し、対応する Si 濃度として 1.86 を得たので以後この試料を $\text{CeSi}_{1.86}$ と呼ぶ。一方、Ce1 に対し Si1.7 の割合で仕込んだ多結晶試料より作成した単結晶試料は、12.4 K (以後 T_{c1} と呼ぶ) 及び 13.7 K (以後 T_{c2} と呼ぶ) の二ヶ所で比熱に異常が見られる。この結果を多結晶試料のデータと比較すると、比熱の異常が二ヶ所で見られること及びそのいずれの温度も多結晶試料に比べて高いという違いがあり Si 濃度比は未定であるが、以後この試料を仕込み量から $\text{CeSi}_{1.70}$ と呼ぶ。このような比熱測定結果から $\text{CeSi}_{1.86}$ については γ の値を用いて、 $\text{CeSi}_{1.70}$ については磁気エントロピーより近藤温度 T_K を見積った。結果は、 $\text{CeSi}_{1.86}$ の 30 K に対して $\text{CeSi}_{1.70}$ は 4 K と約一桁低い値を得た。

電気抵抗率の温度変化を見ると、 $\text{CeSi}_{1.86}$ では温度降下と共に ρ_a (添字は電流方向を示す) は 200 K 付近より緩やかに減少し、 ρ_c は 50 K 付近より急激に減少している。又、減少した先の低温領域では 5 K 以下で、 ρ_a 及び ρ_c 共に温度の自乗に比例している。一方、 $\text{CeSi}_{1.70}$ では ρ_a 及び ρ_c 共

に室温より温度降下と共に緩やかに上昇し、 ρ_c は T_{c2} より ρ_a は T_{c1} より減少し始める。CeSi_{1.70}では CeSi_{1.86}の様な顕著な異方性は消失している。電気抵抗に対する磁氣的寄与分を多結晶試料 LaSi₂のデータを用いて見積ってみると、CeSi_{1.86}では $\rho_{m,a}$ 及び $\rho_{m,c}$ それぞれ200 K 及び60 K 付近でブロードなピークを示し近藤効果の振舞を示している。低温での減少はいわゆるコヒーレント状態の形成に対応していると考えられる。これと先に示した T^2 依存性ことから CeSi_{1.86}は低温でフェルミ液体として振舞っていると考えられる。一方、CeSi_{1.70}においては残留抵抗率が $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と CeSi_{1.86}に比べてかなり大きな値を示す。Si 濃度は CeSi_{1.86}においても、既に stoichiometry からずれているので、Si 濃度が1.86から1.70に変化した事によって、ポテンシャル散乱による残留抵抗が大きく変化するとは考えにくく、CeSi_{1.70}での大きな残留抵抗はコヒーレント状態への移行が妨げられている事を示しているのだらうと考えられる。

CeSi_{1.86}の帯磁率は15 K 以下で χ_a 及び χ_c (添字は磁場方向を示す) 共に温度の自乗に比例し、絶対零度へ外挿した値も有限であり、いわゆるフェルミ液体的振舞を示す。CeSi_{1.70}では比熱が異常を示す温度付近で帯磁率が発散する傾向が見られ強磁性転移を示唆している。 χ_a と χ_c の大小関係を見ると CeSi_{1.86}では67 K, CeSi_{1.70}では65 K を境に逆転しており、高温側の異方性の様子に大差は見られない。そこでこの様な帯磁率の異方性の起因は結晶場効果のみによると仮定して解析した。この系が正方対称の結晶構造を有するので結晶場ハミルトニアンとして $O_0, O_2, O_4, (O_6)$ (O_n はスティーブンス演算子) の三項よりなるものを考え、その係数をパラメーターとして帯磁率を計算し、実測値との比較により係数を求めた。計算に際しては新たにエネルギーの大きさを決めるパラメーター W , 各項間の相対比を決めるパラメーター X 及び Y を導入した。又、交換相互作用と近藤効果の影響は共に分子場定数の形で表わせると仮定しこれもパラメーターとした。その結果、CeSi_{1.70}の基底状態は立方対称性を持つ系での Γ_7 に近い状態であると推測された。一方、CeSi_{1.86}ではどの基底状態を仮定しても低温部分は合せられなかった。CeSi_{1.86}は比熱等の結果からみてフェルミ液体的振舞をしているので、近藤効果の影響をきちんと取り入れなければいけないと思われる。

熱膨張の測定結果より求めた線熱膨張係数 α 及び体積熱膨張係数 β についてまとめると、CeSi_{1.70}の常磁性状態及び CeSi_{1.86}では a 軸方向の α は正で c 軸方向の α は負であるが絶対値は a 軸方向が大きく β は正である。更に、CeSi_{1.86}の方が α, β 共に CeSi_{1.70}に比べて絶対値が約半桁大きい。CeSi_{1.70}では α 及び β 共に転移点を境に符号を変える。熱膨張における以上の振舞は定性的には、 α -ThSi₂構造における Si の結合方向 (Si の作る副格子は三次元的グラフアイト構造とも云うべきものを形成しているとみる事が出来る) を考えると、帯磁率の異方性の解析から推測した Γ_7 に近い基底状態に対する混成相互作用の影響として説明し得る可能性があると考えられる。

このように Ce-Si 系は近藤格子系と考えられるが、電子比熱係数は非磁性—強磁性転移の臨界濃度に向って増大するという weak ferro, nearly ferro の系と類似の振舞を示す。そこで、その様な系と比べる意味で熱膨張及び磁歪の測定結果を守谷理論の式を使って整理してみた。

結果は、守谷理論が良く合うと云われている ZrZn_2 と大差ない程度に合うと考えられる。

$\text{CeSi}_{1.70}$ の磁気秩序状態について調べる為に磁化測定を行った。その結果は容易軸は a 軸で自発磁化の大きさは 4.2 K において Ce 当り $0.44\ \mu_B$ である。又、磁化曲線に二ヶ所で異常が見られ、特に高磁場側 (4.2 K では 47 kOe) が顕著である。従って、 $\text{CeSi}_{1.70}$ は単純な強磁性ではないと考えられる。又、比熱測定より転移点が二つあることが分かっている。それらとスピン構造がどのような関連があるかを調べる為に 80 K より 6 K までの温度範囲で弾性中性子散乱実験を行った。その結果、 T_{c2} は強磁性転移で、 T_{c1} では強磁性成分の温度変化が増大すると共に長周期構造が出現している事が分った。長周期構造の波数ベクトルは (001) で、そのモーメントの大きさは強磁性モーメントに比べて約一桁小さい。磁気散乱による回折強度が磁気モーメントの自乗に比例する事を利用して求めた T_{c1} 以下での強磁性モーメントの温度変化は、 $J=1/2$ 、 $T_c=13\text{ K}$ としたブリルアン関数を使った分子場近似で計算した曲線に乗っている様に見え、局在モーメントの様相を示している。磁化測定結果からは強磁性モーメントは c 面内にあると考えられる。このことを強磁性ピーク間の相対強度を、モーメント a 軸方向の単一ドメイン、 b 軸方向の単一ドメイン、 a 軸方向のドメインと b 軸方向のドメインが同数存在の三つの場合を仮定した計算値と実測値を比較して検討した。その際、磁気形状因子としては Stassis 等が自由な Ce^{3+} イオンについて計算した値を用いた。結果は、二つのドメインが同数存在すると仮定した時が一番実測値に近いけれどもその違いは誤差の範囲よりも大きく、この原因は未だよく分らない。長周期構造のスピン構造についても幾つかのスピン構造を仮定して反強磁性ピーク間の相対強度を計算し実測値と比較して検討した。計算したスピン構造は c 面内のモーメントのサイン波構造、 c 軸方向のモーメントのサイン波構造、 c 面内のスクリュウ構造、 a 面内スクリュウ構造、 c 面内ファン構造及び a 面内ファン構造である。いずれのスピン構造の場合も計算値と実測値は誤差の範囲内では一致せず、スピン構造については現在までの所周期以外ははっきりしたことは言えない。

この様な $\text{CeSi}_{1.70}$ の磁気秩序状態の磁気相図を得る為に磁気熱量効果、磁場中比熱測定を行った。磁場を容易軸方向にかけた時、二ヶ所の磁場 (低磁場より $H_{c1,mc}$ 及び $H_{c2,mc}$ と呼ぶ) 付近で負の磁気熱量効果が見られる。特に $H_{c2,mc}$ (4.2 K で 50 kOe) の変化は顕著で、 4.2 K 付近では殆んど不連続的である。この $H_{c2,mc}$ での磁気熱量効果の顕著な異常に対応する鋭いピークが、容易軸方向に 48 kOe の磁場をかけた比熱測定で 6.6 K に観測された。この様な磁気熱量効果の測定より求めた $H_{c1,mc}$ 及び $H_{c2,mc}$ の温度変化、磁場中比熱測定から $\text{CeSi}_{1.70}$ の磁気相図の境界線を部分的に決めることが出来た。

論文審査の結果の要旨

本研究において採り上げた Ce-Si_x系は $1.55 \leq X \leq 2.00$ において α -ThSi₂型構造を有し、 $1.55 \leq X < 1.83$ においては強磁性的磁気秩序状態を形成し、 $1.83 < X \leq 2.00$ においては 10^{-2} K まで磁気秩序状態を形成しないという特徴を持ち、強磁性的近藤格子というユニークな物質系と考えられているものである。これまでの研究は多結晶を用いたもののみで種々不明な点が在った。

佐藤誠也は(1)この CeSi_x系の単結晶を作成し、(2)多結晶を用いては不可能であった電気抵抗の測定を行い近藤効果の存在を確認すること、(3)種々の物理量の異方性より Ce イオンの基底状態について知見を得ること、(4)磁気秩序状態を明かにすること、を目的として本研究を行った。

佐藤誠也は、種々の試行の結果、CeSi_x系の単結晶作成に初めて成功し、非磁性領域の CeSi_{1.86}、磁性領域の CeSi_{1.70}の単結晶を得た。CeSi_{1.86}の電気抵抗に近藤効果的振舞が出現していることを明かにし、また帯磁率、磁化、熱膨張、磁歪の異方性より Ce イオンの基底状態は Γ_7 -like のものであろうと推論している。また磁気秩序を示す CeSi_{1.70}の中性子回折より 13.7 K において強磁性秩序が出現すること、12.4 K において弱い反強磁性秩序が出現することを見出した。更に磁場中比熱、磁気熱量効果の測定を行い、磁気相図をある程度定めることができた。

以上のように、本論文は強磁性的近藤格子 CeSi_xの単結晶試料を用いた総合的研究であり、初期の目的とした所を達成し、このユニークな物質系をかなりの程度まで明かにしたものであり博士論文として適当であると判断された。

本研究の経過より分るように、佐藤誠也は必要に応じて、種々の実験研究を遂行していく能力と学識を有し、自立して研究活動を行っていく能力を有するものと考えられる。

よって佐藤誠也提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。